

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-013816**
(43)Date of publication of application : **24.01.1985**

(51)Int.CI.

C08J 3/16

(21)Application number : **58-121497**
(22)Date of filing : **06.07.1983**

(71)Applicant : **SHOWA DENKO KK**
(72)Inventor : **KUSHIBIKI NOBUO
KAI TAKASHI
SAEDA SHIGERU**

(54) PREPARATION OF FINE PARTICLES OF THERMOPLASTIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fine particles useful as a coating compound for baking inexpensively, having spherical dense structure having arbitrarily adjustable sphere diameter and particle size distribution, by dispersing a thermoplastic resin into a non-compatible medium at a specific temperature with stirring, separating it from the medium.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin (e.g., polyethylene, polyvinyl halide, polyamide, etc.) is sufficiently dispersed into a medium (e.g., polyethylene glycol, etc.) having no compatibility with the resin at a temperature \geq the melting point and the softening point of the resin and the medium with stirring, and the resin is separated from the medium. For example, 1W70wt% fine particles of polyethylene is blended with polyoxyethylene, heated at 135W250° C, stirred, dissolved or washed with water or a low-boiling organic compound or its mixture, and the polyoxyethylene is removed, to give spherical fine particles of polyethylene having \leq 500 μ m particle diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭60—13816

⑫ Int. Cl.⁴
C 08 J 3/16

識別記号 庁内整理番号
7248-4F

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 熟可塑性樹脂微粒子の製造法

⑮ 特 願 昭58—121497

⑯ 出 願 昭58(1983)7月6日

⑰ 発明者 柳引信男
大分市大字中ノ洲2番地昭和電
工株式会社内

⑱ 発明者 甲斐丘
大分市大字中ノ洲2番地昭和電

工株式会社内

⑲ 発明者 佐枝繁
大分市大字中ノ洲2番地昭和電
工株式会社内

⑳ 出願人 昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9
号

㉑ 代理人 弁理士 青木朗 外3名

明細書

1. 発明の名称

熟可塑性樹脂微粒子の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 熟可塑性樹脂(A)を、該樹脂(A)と実質上非相溶性の媒体中に該樹脂(A)及び媒体の融点又は軟化点以上の温度で混押して十分に分散せしめた後、熟可塑性樹脂(A)を媒体から分離することを特徴とする実質上球状の熟可塑性樹脂微粒子の製造法。

2. 媒体が熟可塑性樹脂(A)と実質上非相溶性の他の熟可塑性樹脂(B)である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 媒体が熟可塑性樹脂(A)と実質上非相溶性の液状高分子化合物である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は実質上球状の熟可塑性樹脂微粒子の製造法に関するものである。

布を任意に制御することができる実質的に球状又は球状の緻密な構造の熟可塑性樹脂微粒子の製造法に関するものである。

従来技術

従来、熟可塑性樹脂の微粒子を製造するには、例えば水懸濁重合法やエマルジョン重合法により、油溶性モノマーの重合体を得る方法、機械的に粉碎した後に加熱処理を施して球形粒子を得る方法などが知られている。しかしながら、前者はこの方法を適用して得られる熟可塑性樹脂の粗粒が重合開始方法、モノマーの性質等によって限定されており、実際ににはポリスチレン及びその誘導体に対して選用されているのみである。一方、後者は製造コストが高価であり、得られた微粒子が破砕体であるため粒子の形状が不均質であり、融点若しくは軟化点の低い樹脂に対する適用が困難である等の欠点を有している。

更に別の方法として、ポリマー溶液から微粒子を製造する方法が提案されている。例えば、特公昭57-58372号公報にはポリプロピレンを有機溶

媒に均一に溶解せしめた後、静止条件下に冷却して小粒状ポリプロピレンを製造する方法は記載されているが、この方法は、極めて限定された条件下で実施しなければならず、また特開昭57-119927号公報にはポリエチレン又はエチレン共重合体を脂肪族ケトン中に懸濁せしめ、懸浮下にポリマーの軟化点以上に加熱後、冷却して粉状エチレンポリマーを製造する方法が記載されているが、この方法によった場合には、後述の比較例1に示す如く得られた粒子は微細粉末ではあるが、球形微粒子は得られない。

発明の目的

本発明の目的は、実質上完全に球形(丸味状)の熱可塑性樹脂の微粒子であって、しかも粒径及び粒度分布を、粒度分別することなく、任意に調整することができる熱可塑性樹脂微粒子の製造法を提供することにある。

発明の構成

本発明に従った熱可塑性樹脂微粒子の製造法は、熱可塑性樹脂(A)を、核樹脂(B)と実質上非

相溶性の媒体中で核樹脂(A)及び媒体の融点又は軟化点以上の温度で搅拌して十分に分散せしめた後、熱可塑性樹脂(A)を媒体から分離することを特徴とする。

発明の構成の具体的説明

本発明が適用しうる熱可塑性樹脂(A)としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体などで代表されるポリオレフィン及びオレフィン共重合体、ポリハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニル共重合体、ポリアクリル酸及びその誘導体並びにそれらの共重合体、ポリスチレン及びその誘導体並びにそれらの共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル等などをあげることができる。

本発明に従えば、これらの熱可塑性樹脂(A)をその融点もしくは軟化点以上の温度でその温度において液状の適当な媒体中で搅拌し、媒体中に懸濁分散させて冷却固化することによって球形粒子が得られるものであり、媒体としては前記熱可塑性樹脂(A)と実質上非相溶性のものを使用し

なければならない。本明細書において、「実質上非相溶性の」媒体とは、ISO(International Standard Organization)175-1981(B)に記載の方法に従って縦50mm×横50mm×高さ4mmの熱可塑性樹脂(A)のテストピースを70℃の媒体中に24時間浸漬したときの浸漬前後の重量変化率が±0.5%以下であるような媒体をいう。

本発明の実施にあたっては、熱可塑性樹脂(A)1~70重量%を媒体(B)9~30重量%を両者が液体であるような状態で十分に搅拌混合する。この際、得られる熱可塑性樹脂微粒子の粒子径及び粒子径分布は熱可塑性樹脂(A)と媒体との液体状態での粘度の差、界面張力及び搅拌力などの因子によって影響され、これらを適切に選定して組合せることにより粒子径及び粒子径分布を任意に調整することができる。例えば、前記粘度差を小さくすると、得られる熱可塑性樹脂微粒子の球径は小さくなり、界面活性剤を使用して界面張力を小さくすると球径は小さくなり、また搅拌を激しくすると球径は小さくなる。得られる熱可

塑性樹脂微粒子の粒径は500μm以下の範囲で調整することができる。

媒体としては、熱可塑性樹脂(A)と実質上非相溶性の、熱可塑性樹脂(B)、液状高分子化合物又は高分子溶液をあげることができる。

本発明において媒体として使用することができる熱可塑性樹脂(B)としては、熱可塑性樹脂(A)と、両者の融点又は軟化点以上の温度で互いに相溶しない事が必須である。特に熱可塑性樹脂(A)より融点若しくは軟化点が低い熱可塑性樹脂(B)の組合せた系を使用するのが好ましく、熱可塑性樹脂(B)を過別等の機械的分離操作により容易に分離しうる系が好ましい。最も広範囲に適用しうるのは、ポリジメチルシロキサン、ポリオレフィンワックス、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の低融点又は液状ポリマーであり、その他グリセリンなどの高粘度低分子化合物も使用できる。

また、熱可塑性樹脂(A)を溶解しない有機溶媒に該溶媒に溶解し且つ熱可塑性樹脂(A)と実

質的に非相溶性のポリマーを溶解した高分子溶液を用いることができる。熱可塑性樹脂(A)とこれと非相溶性の媒体との分離は、前述の如く遠心などの機械的分離方法によることができるが、更に熱可塑性樹脂(A)を溶解せず、熱可塑性樹脂(B)のみを溶解する水又は低沸点有機化合物で熱可塑性樹脂(B)を溶解除去して熱可塑性樹脂(A)の微粒子を得ることもできる。更にサイクロトロンその他の分離方法を使用することもできる。得られた微粒子は常法によって乾燥することができる。

例えば、ポリエチレンの球形微粒子は、典型的には、ポリエチレン微粒子をポリオキシエチレンに対し1～70重量%の割合で混合し、135℃～250℃の温度範囲で加熱し、搅拌することにより、500μm以下の球状微粒子を容易に製造することができる。ポリエチレン微粒子は水もしくは低沸点有機化合物又はそれらの混合物で溶解又は洗浄してポリオキシエチレンを除去し乾燥させて得られる。

真(260倍)を第1図に示す。

粒度分布

105 μmまで	30.2 重量%
105～250 μm	68.6 重量%
250 μm以上	1.2 重量%

実施例2

融解指数(190℃/2.16kg)が20g/10minのポリエチレン30gと、ポリエチレングリコール(分子量20000、重量変化率-0.03%)70gの組成物を実施例1と同様な加工工程で処理することにより、以下の粒度分布を有する球状のポリエチレン粒子が得られ、得られた粒子は顯微鏡観察結果、実施例1と同様の球状であった。

粒度分布

105 μm以下	8.0 重量%
105～250 μm	74.8 重量%
250 μm以上	17.2 重量%

実施例3

融解指数(190℃/2.16kg)が2000g/10minのポリエチレン30gと、ポリエチ

レーニングリコール(分子量20000、重量変化率-0.04%)70gの組成物を実施例1と同様な加工工程で処理することにより、球状のポリエチレン粒子を得た。得られた粒子は実施例1と同様球状で、粒度分布は以下の通りであった。

粒度分布

63 μm以下	49.8 重量%
63～105 μm	48.9 重量%
105 μm以上	2.0 重量%

実施例4

融解指数(190℃/2.16kg)2000g/10minのポリエチレン10gと、ポリエチレングリコール(分子量20000)90gとの組成物を実施例1と同様な加工工程で処理することにより、球状のポリエチレン粒子を得た。得られた粒子の粒度分布は以下の通りであった。

粒度分布

63 μm以下	96.3 重量%
63～105 μm	3.0 重量%
105 μm以上	0.7 重量%

実施例5

融解指数 ($190^{\circ}\text{C}/2.16\text{kg}$) 2000 g/
10 min のポリエチレン 30 g と、ポリエチレン
グリコール（分子量 20000）70 g と、アニオン
系界面活性剤 5 重巻部との組成物を実施例 1 と同
様な加工工程で処理することにより、平均粒径 2
 μm の均一な球状のポリエチレン粒子を得た。

実施例6

ステレン- n -ブチルメタクリレート共重合体
(Diamond Shamrock社製 L707) 30 g と、ポ
リエチレングリコール（分子量 20000、重量変化率
+ 0.06%）70 g との組成物を実施例 1 と同様
な加工工程で処理することにより、粒径 5 ~ 50
 μm の球状のステレン- n -ブチルメタクリレ
ト共重合体の粒子を得た。

実施例7

エチレン-ブテン-1 共重合体 30 g と、ポリ
エチレングリコール（分子量 20000、重量変化率
+ 0.01%）70 g との組成物を実施例 1 と同様な
加工工程で処理することにより、球状のエチレン

-プロピレン-共重合体の粒子を得た。得られた
粒子は球状で、粒度分布は以下の通りであった。

粒度分布

250 ~ 350 μm	10.4 重量%
350 μm 以上	89.6 重量%

実施例8

エチレン-プロピレン共重合体 30 g と、ポリ
エチレングリコール（分子量 20000、重量変化率
- 0.02%）70 g との組成物を実施例 1 と同様な
加工工程で処理することにより、粒子径 50 ~ 500
 μm の球状のエチレン-プロピレン-共重合体を得た。

実施例9

エチレン-ビニルアセテート共重合体（昭和電
工社製 GM22-1）30 g と、ポリエチレングリコ
ール（分子量 20000、重量変化率 + 0.15%）70
g との組成物を実施例 1 と同様な加工工程で処理
することにより、粒子径 10 ~ 100 μm の球状のエチレン-ビニルアセテート-共重合体を得た。

実施例10

ポリプロピレン ($M_F = 20\text{g}/10\text{min}$) 30
g と、ポリエチレングリコール（分子量 20000、
重量変化率 - 0.02%）70 g との組成物を、24
0 °C で融解、搅拌すること以外は、実施例 1 と同
様な加工工程で処理することにより、球状のポリ
プロピレン粒子を得た。粒度分布は以下の通りで
あった。

粒度分布

250 μm 以下	11.4 重量%
250 ~ 350 μm	27.0 重量%
350 μm 以上	73.0 重量%

実施例11

ナイロン 6 30 g と、ポリエチレングリコ
ール（分子量 20000、重量変化率 - 0.06%）70 g
との組成物を、240 °C で融解、搅拌すること以
外は、実施例 1 と同様な加工工程で処理すること
により、球状のナイロン 6 粒子を得た。粒度分布
は以下の通りであった。

粒度分布

63 μm 以下	15.6 重量%
---------------------	----------

63 ~ 165 μm	36.3 重量%
165 ~ 250 μm	33.4 重量%
250 μm 以上	14.7 重量%

比較例1

低密度ポリエチレン ($M_F = 0.4$) 50 g、メ
チルイソブチルケトン 400 mL 及び n -デカン
100 mL を還流冷却器を備えた 2 L フラスコ中
に入れ、110 °C で 30 分間搅拌した。その後攪
拌し乍ら室温まで除冷し、遠別してポリエチレン
粒子を採取した。

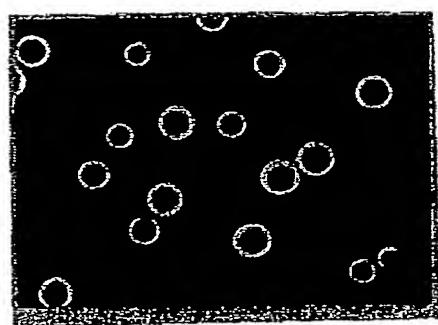
得られたポリエチレン粒子は第 2 図の顕微鏡写
真 (260 倍) に示すように粒状ではあるが粒状
ではなく複雑な形状のものであった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1 で得られた球状ポリエチレン
粒子の構造を示す顕微鏡写真 (260 倍) であ
り、

第 2 図は比較例 1 で得られたポリエチレン粒子
の構造を示す顕微鏡写真 (260 倍) である。

第 1 図



第



BEST AVAILABLE COPY